(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4200538号
(P4200538)

(45)発行日　平成20年12月24日(2008.12.24)　(24)登録日　平成20年10月17日(2008.10.17)

(51)Int.Cl.　F I
C07F 17/00 (2006.01)　C07F 17/00
C08F 4/642 (2006.01)　C08F 4/642
C08F 10/00 (2006.01)　C08F 10/00

請求項の数 4　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平10-64479
(22)出願日　平成10年2月27日(1998.2.27)
(65)公開番号　特開平11-246582
(43)公開日　平成11年9月14日(1999.9.14)
審査請求日　平成17年2月4日(2005.2.4)

特許法第３０条第１項適用　平成９年８月２９日　発行の「第４４回有機金属化学討論会講演予稿集」に発表

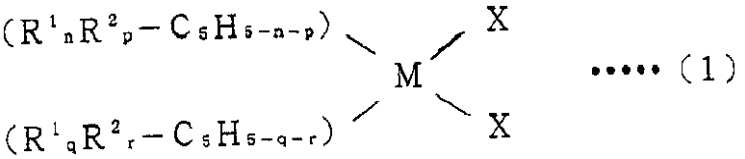
(73)特許権者　000002071
チッソ株式会社
大阪府大阪市北区中之島３丁目６番３２号
(74)代理人　100106596
弁理士　河備　健二
(72)発明者　松川　哲也
神奈川県横浜市金沢区乙舳町１０番２号
(72)発明者　吉村　啓
神奈川県横浜市金沢区乙舳町１０番３号
(72)発明者　山崎　博史
埼玉県所沢市松が丘２丁目４１番地１０号

審査官　藤森　知郎

最終頁に続く

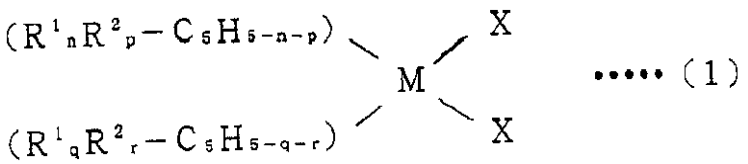
(54)【発明の名称】ビス置換シクロペンタジエニル配位子を有するメタロセン化合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（１）で表されるメタロセン化合物。
【化１】



［一般式（１）において、Ｍはジルコニウムもしくはハフニウムを示し、（$R^1_nR^2_p-C_5H_{5-n-p}$）および（$R^1_qR^2_r-C_5H_{5-q-r}$）は置換シクロペンタジエニル基を示し、各R^1は、それぞれ独立に炭化水素基を示し、各R^2は、それぞれ独立にヘテロ原子を含む芳香族性環状炭化水素基を示し、各Ｘは独立に、水素、ハロゲン、もしくは炭化水素基を示し、ｎおよびｑは、２もしくは３を示し、ｐおよびｒは０～２の整数を示すが、ｐとｒは同時に０の場合を除く。］
【請求項２】
ヘテロ原子が酸素である請求項１記載のメタロセン化合物。
【請求項３】
請求項１記載のメタロセン化合物を含有してなるオレフィン重合用触媒。
【請求項４】

請求項２記載のメタロセン化合物を含有してなるオレフィン重合用触媒。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ビス置換シクロペンタジエニル配位子を有する新規なメタロセン化合物に関する。本発明の化合物は、高分子量のポリオレフィンを生成するオレフィン重合用触媒成分として有用である。
【０００２】
【従来の技術】
ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドとメチルアルミノキサンとから成る触媒が、オレフィンを高活性で重合することが見出されて以来（特開昭５８－１９３０９号公報、Makromol. Chem. Rapid Commun., 4, 417(1983)）、各種のメタロセン化合物がオレフィン重合用触媒成分として検討されている。
【０００３】
置換シクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物としては、特開昭６０－３５００６号公報、特開昭６０－３５００７号公報、特開昭６０－３５００８号公報および特開昭６１－２９６００８号公報に、一般式［$(C_5R'_m)_pR''_s(C_5R'_m)MeQ_{3-p}$］および［$R''_s(C_5R'_m)_2MeQ$］なる化合物を触媒として使用する記述があるが、該化合物の合成法および物性値については、まったく記載がない。
【０００４】
また、本出願人らは、特公平６－６２６４２号公報、特公平６－６２６４３号公報、特公平６－６２６４４号公報および特公平７－１０３１８５号公報に、置換シクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物を開示しているが、このような従来のメタロセン触媒を用いて製造されるポリオレフィンは分子量が小さいという、技術的な課題が残されていた。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
高分子量の立体規則性オレフィン重合体を、効率よく製造する触媒が求められていた。
【０００６】
【解決するための手段】
本発明者らは、上記の問題点を解決すべく研究を重ねた結果、新規なメタロセン化合物を効率良く合成することに成功し、かつ、また該メタロセン化合物を触媒として用いると、分子量が大きいオレフィン重合体を効率よく製造できることを見出し、本発明を完成するに至った。
本発明の第一は一般式（１）で表されるメタロセン化合物である。
【０００７】
【化２】



……（1）

【０００８】
［一般式（１）において、Ｍはジルコニウムもしくはハフニウムを示し、（$R^1{}_nR^2{}_p-C_5H_{5-n-p}$）および（$R^1{}_qR^2{}_r-C_5H_{5-q-r}$）は置換シクロペンタジエニル基を示し、各$R^1$は、それぞれ独立に炭化水素基を示し、各$R^2$は、それぞれ独立にヘテロ原子を含む芳香族性環状炭化水素基を示し、各Ｘは独立に、水素、ハロゲン、もしくは炭化水素基を示し、ｎおよびｑは、２もしくは３を示し、ｐおよびｒは０～２の整数を示すが、ｐとｒは同時に０の場合を除く。］
【０００９】

本発明の第二は、ヘテロ原子が酸素である本発明の第一に記載のメタロセン化合物である。

【００１０】

さらに、本発明の第三～第四は、それぞれ本発明の第一～第二に記載のメタロセン化合物を含有してなるオレフィン重合用触媒である。

【００１１】

本発明の上記一般式（１）で表されるメタロセン化合物は、ビス置換シクロペンタジエニル配位子を有する新規なメタロセン化合物であり、２つのシクロペンタジエニル環上の置換基に、チエニル基やフリル基などのヘテロ原子を含む芳香族性環状炭化水素基の電子吸引性置換基をもつ化合物である。本発明のメタロセン化合物をオレフィン重合の触媒成分として用いることにより、分子量が大きいオレフィン重合体を効率よく製造することができる。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明のメタロセン化合物を表す上記一般式（１）において、炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などを挙げることができる。電子吸引性基の例としては、フェニル基やフェロセニル基の他、4-フルオロフェニル基やp-トルイル基などである置換フェニル基、チエニル基やフリル基などである、ヘテロ原子を含む芳香族性環状炭化水素基などである。また、ハロゲンの例としては、フッ素、塩素、臭素、沃素である。

【００１３】

本発明の上記一般式（１）で表されるメタロセン化合物の代表的な合成経路は以下の如く略記できるが、これに限定されるものではない。

【００１４】

［１］ $R^1{}_2R^2\text{-}C_5H_3 + n\text{-}BuLi \rightarrow Li(R^1{}_2R^2\text{-}C_5H_2) + C_4H_{10}$

［２］ $2\ Li(R^1{}_2R^2\text{-}C_5H_2) + MX_4 \rightarrow (R^1{}_2R^2\text{-}C_5H_2)_2MX_2 + 2\ LiX$

【００１５】

置換シクロペンタジエン化合物の製法は公知である。すなわち、Bull. Soc. Chim. Fr., 2981 (1970), Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1969 (1971), Tetrahedron, 19, 1939 (1963)、およびJ. Org. Chem., 38, 4071 (1973) にその記載がある。

このような置換シクロペンタジエンは、上記反応式［１］のようにアルキルリチウムでリチウム化し、リチウム化合物として次の反応に用いることができる。また、カリウム化合物、あるいはナトリウム化合物として使用することもできる。

【００１６】

MX_4とリチウム化合物との反応（例えば、上記反応式［２］）は、エーテル類好ましくはテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）もしくは1,2－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）を反応溶媒として実施することができる。　当該反応は、リチウム化合物／MX_4のモル比が、１．９～３．０、とりわけ２．０～２．４の範囲で行われるのが好ましい。反応温度は、－８０℃～１００℃、とりわけ０℃～７０℃の範囲が好ましい。該反応は室温下で実施すれば３日以内で完了するが、加温することにより、反応を短時間に完了させることができる。生成した一般式（１）で表されるメタロセン化合物は再結晶あるいは昇華により精製することができる。

【００１７】

上記メタロセン化合物の非限定的な例として、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジブロミド、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムメチルクロリド、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(1,2-ジエチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス[1-(4-フルオロフェニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウム

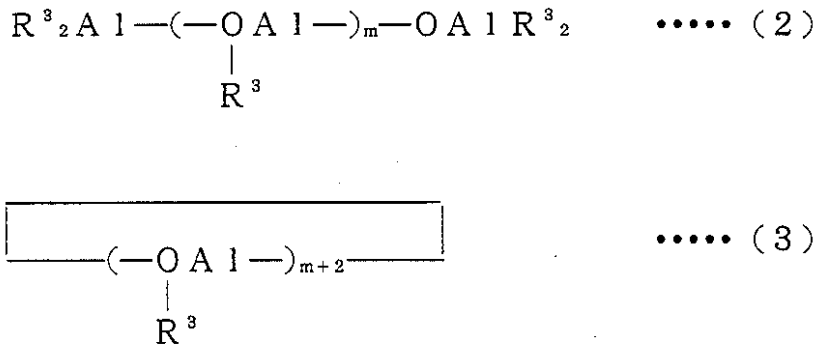
ジクロリド、ビス[1-(4-メチルフェニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド、ビス[1-(2-フリル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド、ビス[1-(2-チエニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド、ビス(1-フェロセニル-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3,4-ジフェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ハフニウムジブロミド、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ハフニウムメチルクロリド、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチル、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ハフニウムジフェニル、ビス(1,2-ジエチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス[1-(4-フルオロフェニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ハフニウムジクロリド、ビス[1-(4-メチルフェニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ハフニウムジクロリド、ビス[1-(2-フリル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ハフニウムジクロリド、ビス[1-(2-チエニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ハフニウムジクロリド、ビス(1-フェロセニル-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、ビス(1-メチル-3,4-ジフェニルシクロペンタジエニル)ハフニウムジクロリド、などを挙げることができる。

【００１８】

本発明の一般式（１）で表されるメタロセン化合物は、アルミノキサン、イオン化イオン性化合物、もしくはイオン化イオン性化合物および有機アルミニウム化合物の存在下、優れたオレフィン重合活性を示し、重合触媒成分として有用な化合物である。該重合に用いられるもう１つの触媒構成成分のアルミノキサンは、一般式（２）もしくは、一般式（３）で表される有機アルミニウム化合物である。

【００１９】

【化３】



【００２０】

［一般式（２）および（３）において、各R^3は、それぞれ独立に水素もしくは炭素数が１～２０の炭化水素基を示し、mは４～３０の整数を示す］

各R^3における炭化水素基は、炭素数が１～２０であるが、好ましくは炭素数が１～６、さらに好ましくは炭素数が１～４である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などのアルキル基、アリル基、２－メチルアリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、およびアリール基などが挙げられる。

mは４～３０の整数であるが、好ましくは６～３０で、さらに好ましくは８～３０である。

【００２１】

R^3が同一の場合は、R^3はメチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、フェニル基

、ベンジル基などの炭化水素基が好ましく、メチル基がさらに好ましい。
R^3が異なる場合、メチル基と水素、あるいはメチル基とイソブチル基の組み合わせであるのが好ましく、これらの組み合わせの際の、水素およびイソブチル基は、０．０１～６０％（全R^3に占める数の割合）の量で存在するのが好ましい。
【００２２】
上記のアルミノキサンは既知の様々の条件下に調製することが可能である。具体的には、以下の方法が例示できる。
（1）トリアルキルアルミニウムをトルエン、エーテル等の有機溶剤を使用して直接水と反応させる方法。
（2）トリアルキルアルミニウムと結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。
（3）トリアルキルアルミニウムとシリカゲル等に含浸させた水分と反応させる方法。
（4）トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、トルエン、エーテルなどの有機溶剤を使用して直接水と反応させる方法。
（5）トリメチルアルミニウムとトリイソブチルアルミニウムを混合し、結晶水を有する塩類、例えば硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物と反応させる方法。
（6）シリカゲル等に水分を含浸させ、トリイソブチルアルミニウムを反応させた後、トリメチルアルミニウムを更に反応させる方法。
【００２３】
イオン化イオン性化合物は、下記一般式（４）で表される化合物である。
$[C^+][A^-]$　　・・・・・（４）
【００２４】
一般式（４）において、$[C^+]$はカチオンであり、活性プロトンを含有するものとが有しないものがある。
具体的に、活性プロトンを含有するものとしては、トリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N,N-ジメチルアニリニウム、N,N,2,4,5-ペンタメチルアニリニウム、トリフェニルホスホニウム、トリ(o-トリル)ホスホニウム、トリ(p-トリル)ホスホニウム、トリ(メシチル)ホスホニウムなどで表されるブレンステッド酸などが挙げられる。また、活性プロトンを含有しないものとしては、カルボニウム、オキソニウムまたはスルホニウムカチオンなどが例示でき、これらの例としてはトリフェニルカルベニウム、トリピリウムイオンなどで表される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。
【００２５】
また、$[A^-]$はアニオンであり、特に限定はないが$[AlR_4^-]$、$[BR_4^-]$、$[PR_6^-]$ $[ClO_4^-]$などを例示することができる。なお、ここで、Rはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、sec-ペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基などのC_1～C_{20}の炭化水素基である。
【００２６】
さらに、これらのRには、C_1～C_{10}の炭化水素基、またはハロゲンの置換基を導入してもよい。具体的には、メチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ヘキサメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、ヘキサクロロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、ブロモフェニル基、ジブロモフェニル基、トリブロモフェニル基、ヘキサブロモフェニル基、ペンタブロモフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、ヘキサフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基などが挙げられる。
【００２７】
有機アルミニウム化合物は、下記一般式（５）で表される化合物である。

$R^4_SAlY_{3-S}$ ・・・・・（５）

【００２８】

一般式（５）において、R^4は炭素数３～１２の炭化水素基を示し、Ｙは水素もしくはハロゲンを示し、ｓは１～３の整数を示す。

R^4の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基などのアルキル基、アルケニル基が例示される。Ｙにおけるハロゲンとは、フッ素、塩素、臭素などである。

【００２９】

本発明のメタロセン化合物を重合反応用触媒として用いることのできるオレフィンは、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどのα-オレフィン類であり、これら２種以上の混合成分を重合に供することもできる。また、上記α-オレフィン類とエチレンとの共重合も可能である。さらには、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-オクタジエンなどのような共役および非共役ジエン類、スチレン、シクロプロパン、シクロブテン、ノルボルネン、ジシクロペンタジエンなどのような環状オレフィン、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどのような極性ビニルモノマーとα-オレフィンとの共重合にも有効である。

【００３０】

本発明のメタロセン化合物を触媒とする重合反応は、液相重合あるいは気相重合のいずれも可能である。液相重合の重合溶媒としては、ジルコニウム化合物を溶解しうる炭化水素化合物であり、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、ブチルベンゼン、メシチレン、ナフタレンなどの芳香族系炭化水素が用いられ、好ましくは、トルエン、キシレンである。

さらに、本出願人が特公平７－９６５６６号公報に開示したように、メタロセン化合物を溶解し得ない溶媒中でも、メタロセン化合物および、アルミノキサン、イオン化イオン性化合物、もしくは、イオン化イオン性化合物と有機アルミニウムとの両成分を、芳香族系炭化水素中で予め混合し、少量のα-オレフィンと反応させて予備活性化した触媒として用いれば、重合反応を行うことができる。

【００３１】

この際の溶媒としては、ブタン、イソブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分が挙げられ、脂肪族系炭化水素が好ましい。さらに、原料の液化プロピレン、液化1-ブテンなどの液化オレフィン類を、溶媒として用いることも可能である。

【００３２】

触媒成分は、メタロセン化合物、およびアルミノキサン、イオン化イオン性化合物、もしくはイオン化イオン性化合物とアルミニウムとの両成分を、予め混合したものを反応系に供給してもよく、また、反応系に該両成分をそれぞれ別々に供給してもよい。それぞれの触媒成分の使用量は、例えばアルミノキサンを用いる場合、メタロセン化合物中の遷移金属原子１モルに対してアルミノキサン中のアルミニウム原子が１０～１０００００モル、好ましくは５０～５００００モル、特に好ましくは１００～３００００モルとなる範囲である。

【００３３】

本発明のメタロセン化合物を用いた反応系の重合温度には、特に制限はないが、好ましくは－５０℃～１５０℃、特に好ましくは－１０℃～１００℃の温度である。また、重合圧力にも特に制限はないが、好ましくは大気圧～７ＭＰａ、特に好ましくは０．２ＭＰａ～５ＭＰａの範囲で実施される。この際の重合反応に際しての分子量調節は公知の手段、例えば、重合温度の選定あるいは水素の導入により行うことができる。

【００３４】

本発明のオレフィン重合用触媒は、本発明のメタロセン化合物を任意の割合で含有してい

ればよく、全触媒に対する本発明のメタロセン化合物の比率が高いほど、本発明の効果が顕著に現れる。

【００３５】

【実施例】

次に、本発明を実施例（実施例１～４は参考例である。）によって具体的に説明する。

【００３６】

実施例１［ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドの合成：一般式（１）において、ｎ＝ｑ＝２、ｐ＝ｒ＝１であり、各R^1がすべてメチル基であり、各R^2がすべてフェニル基であり、各Ｘがすべて塩素である化合物］

反応はすべて不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応溶媒はあらかじめ乾燥したものを使用した。100mlガラス製反応容器中で、1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエン2.16g(12.68mmol)をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）40 mlに溶かした後、n-ブチルリチウムの1.64 Mヘキサン溶液8ml(13.0 mmol)を０℃で滴下した。室温に戻した後１６時間攪拌した後、赤褐色液［Ｌｉ(1,2-Me_2-4-Ｐｈ-C_5H_2)］を得た。

300mlガラス製反応容器中で、四塩化ジルコニウム1.40g(6.0mmol)を－７８℃に冷却し、ＴＨＦ80mlを加えた。次に、先の赤褐色液を、－７８℃でゆっくりと滴下した。室温まで昇温した後、２０時間攪拌した。減圧下で溶媒を留去した後塩化メチレン50mlで抽出し、不溶固体をポアサイズ0.5mmのメンブランフィルターで濾過し、溶媒を減圧留去後ヘキサンを加えて２０時間室温で攪拌することにより、褐色懸濁液を得た。不溶固体を濾過し、溶媒を減圧下で濃縮することにより黄色結晶0.352g（収率１１％）を得た。この化合物の物性値を下に示す。なお、^{1}H-ＮＭＲスペクトルはＣＤＣｌ$_3$を溶媒に用いて測定した。

元素分析値：（$C_{26}H_{26}Cl_2Zr$）

計算値（％）：　Ｃ；62.38，Ｈ；5.23

実測値（％）：　Ｃ；60.31，Ｈ；5.87

NMRスペクトル　：　第１図に示す。

これらの結果より、目的化合物と同定できた。

【００３７】

実施例２［重合］

傾斜羽根を備えた内容積1.5Lの撹拌機付きステンレス製重合器を窒素ガスで置換した後、重合器内に精製トルエン500ml、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（東ソーアクゾ社製、商品名：ＭＭＡＯ、Ａｌ濃度：2mol/l）をＡｌ原子量換算で30mmol、ビス(1,2-ジメチル-4-フェニルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.003mmolのトルエン溶液を順次添加し、30℃に昇温した。続いて、重合器内の圧力が0.3MPaを維持するようにプロピレンを連続的に導入し、１時間重合反応を行った。重合終了後は未反応プロピレンを重合器内から放出し、メタノールを投入することによって触媒成分を分解した。この結果アタクチックポリプロピレン３０ｇが得られ、触媒活性は１０．０×10^6ｇ／ｍｏｌＺｒ・ｈｒであった。また、ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は１６００００であった。

【００３８】

実施例３［ビス[1-(4-フルオロフェニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリドの合成：一般式（１）において、ｎ＝ｑ＝２、ｐ＝ｒ＝１であり、各R^1がすべてメチル基であり、各R^2がすべてフルオロフェニル基であり、各Ｘがすべて塩素である化合物］

反応はすべて不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応溶媒はあらかじめ乾燥したものを使用した。100mlガラス製反応容器中で、1-(4-フルオロフェニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエン1.88g(10.00mmol)をテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）30mlに溶かした後、n-ブチルリチウムの1.59Mヘキサン溶液6.8ml(10.81mmol)を０℃で滴下した。室温に戻した後16時間攪拌した後、黄色液｛Ｌｉ[1-(4-Ｆ-Ｐｈ)-3,4-Me_2-C_5H_2]｝を得た。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレン(20ml)を加え、液体窒素浴で凝固させ、さらに、四塩化ジルコニウム1.17g(5.00mmol)の塩化メチレン(20ml)懸濁液を加えて凝固させた。室温まで徐々に昇温した後、２０時間攪拌することにより、黄色懸濁液を得た。不溶固体をポアサイズ

0.5mmのメンブランフィルターで濾過し、溶媒を減圧留去後ヘキサン(40ml)を加えて２０時間室温で攪拌することにより、黄白色懸濁液となり、ヘキサン不溶物を濾過により回収し、減圧乾燥した。トルエン／ヘキサンより再結晶することにより淡黄色結晶1.10g（収率４１％）を得た。この化合物の物性値を下に示す。なお、^{1}H-ＮＭＲスペクトルはＣＤＣｌ$_{3}$を溶媒に用いて測定した。

元素分析値　：　（$C_{26}H_{24}F_{2}Cl_{2}Zr$）

計算値（％）：　Ｃ；58.20，Ｈ；4.51

実測値（％）：　Ｃ；57.66，Ｈ；4.68

NMRスペクトル：　第２図に示す。

これらの結果より、目的化合物と同定できた。

【００３９】

実施例４［重合］

傾斜羽根を備えた内容積1.5Lの撹拌機付きステンレス製重合器を窒素ガスで置換した後、重合器内に精製トルエン500ml、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（東ソーアクゾ社製、商品名：ＭＭＡＯ、Ａｌ濃度：2mol/l)をAl原子量換算で37 mmol、ビス［1-(4-フルオロフェニル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル］ジルコニウムジクロリド0.0037 mmolのトルエン溶液を順次添加し、３０℃に昇温した。続いて、重合器内の圧力が0.3 MPaを維持するようにプロピレンを連続的に導入し、１時間重合反応を行った。重合終了後は未反応プロピレンを重合器内から放出し、メタノ-ルを投入することによって触媒成分を分解した。この結果アタクチックポリプロピレン３１ｇが得られ、触媒活性は８．４×１０^{6}ｇ／ｍｏｌＺｒ・ｈｒであった。また、ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は１５００００であった。

【００４０】

実施例５［ビス[1-(2-フリル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリドの合成：一般式（１）において、ｎ＝ｑ＝２、ｐ＝ｒ＝１であり、各Ｒ^{1}がすべてメチル基であり、各Ｒ^{2}がすべてフリル基であり、各Ｘがすべて塩素である化合物］

反応はすべて不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応溶媒はあらかじめ乾燥したものを使用した。100mlガラス製反応容器中で、1-(2-フリル)-3,4-ジメチルシクロペンタジエン1.00g(6.24mmol)をエーテル30mlに溶かした後、n-ブチルリチウムの1.57Mヘキサン溶液4.20ml(6.59mmol)を－７８℃で滴下した。室温に戻した後１６時間攪拌した後、白黄色懸濁液を得た。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレン(20ml)を加え、液体窒素浴で凝固させ、さらに、四塩化ジルコニウム0.73g(3.12mmol)の塩化メチレン(20ml)懸濁液を加えて凝固させた。室温まで徐々に昇温した後、２０時間攪拌することにより、褐色懸濁液を得た。不溶固体をポアサイズ0.5mmのメンブランフィルターで濾過し、溶媒を減圧留去後ヘキサン(40ml)を加えて２０時間室温で攪拌することにより、茶褐色懸濁液となり、ヘキサン不溶物を濾過により回収し、減圧乾燥した。トルエン／ヘキサンより再結晶することにより黄橙色結晶0.29g（収率１０％）を得た。この化合物の物性値を下に示す。なお、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルはＣＤＣｌ$_{3}$を溶媒に用いて測定した。

元素分析値：　（$C_{22}H_{22}O_{2}Cl_{2}Zr$）

計算値（％）：　Ｃ；54.99、Ｈ；4.61

実測値（％）：　Ｃ；55.48，Ｈ；４.87

NMRスペクトル：第３図に示す。

これらの結果より、目的化合物と同定できた。

【００４１】

実施例６［重合］

傾斜羽根を備えた内容積1.5Lの撹拌機付きステンレス製重合器を窒素ガスで置換した後、重合器内に精製トルエン500ml、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（東ソーアクゾ社製、商品名：ＭＭＡＯ、Ａｌ濃度：2mol/l）をＡｌ原子量換算で35mmol、ビス[1-(2-フリル)3,4-ジメチルシクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド0.0035mmolのトルエン溶液を順次添加し、３０℃に昇温した。続いて、重合器内の圧力が0.3MPaを維持するように

プロピレンを連続的に導入し、１時間重合反応を行った。重合終了後は未反応プロピレンを重合器内から放出し、メタノールを投入することによって触媒成分を分解した。この結果アタクチックポリプロピレン５０ｇが得られ、触媒活性は１４．４×１０^{6}ｇ／ｍｏｌＺｒ・ｈｒであった。また、ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は２３２０００であった。

【００４２】

実施例７［ビス［1,2-ジメチル-4-(2-チエニル)-シクロペンタジエニル］ジルコニウムジクロリドの合成：一般式（１）において、ｎ＝ｑ＝２、ｐ＝ｒ＝１であり、各Ｒ^{1}がすべてメチル基であり、各Ｒ^{2}がすべてチエニル基であり、各Ｘがすべて塩素である化合物］

反応はすべて不活性ガス雰囲気下で行った。また、反応溶媒はあらかじめ乾燥したものを使用した。100mlガラス製反応容器中で、1,2-ジメチル-4-(2-チエニル)-シクロペンタジエン2.07g(11.73mmol)をＴＨＦ(30 ml)に溶かした後、n-ブチルリチウムの1.57 Mヘキサン溶液7.80ml(12.25mmol)を－７８℃で滴下した。室温に戻した後16時間攪拌した後、褐色懸濁液を得た。溶媒を減圧留去した後、塩化メチレン(20ml)を加え、液体窒素浴で凝固させ、さらに、四塩化ジルコニウム1.37g(5.87mmol)の塩化メチレン(20ml)懸濁液を加えて凝固させた。室温まで徐々に昇温した後、２０時間攪拌することにより、茶褐色懸濁液を得た。不溶固体をポアサイズ0.5mmのメンブランフィルターで濾過し、溶媒を減圧留去後ヘキサン(30ml)を加えて室温で攪拌することにより、茶褐色懸濁液となり、ヘキサン不溶物を濾過により回収し、減圧乾燥した。トルエン／ヘキサンより再結晶することにより橙色結晶2.61g（収率７２％）を得た。この化合物の物性値を下に示す。なお、1H-ＮＭＲスペクトルはＣＤＣｌ$_{3}$を溶媒に用いて測定した。

元素分析値：　（$C_{22}H_{22}S_{2}Cl_{2}Zr$）

計算値（％）：　Ｃ；51.54，Ｈ；4.33

実測値（％）：　Ｃ；51.75，Ｈ；4.50

NMRスペクトル　：　第４図に示す。

これらの結果より、目的化合物と同定できた。

【００４３】

実施例８［重合］

傾斜羽根を備えた内容積1.5Lの撹拌機付きステンレス製重合器を窒素ガスで置換した後、重合器内に精製トルエン500ml、メチルアルミノキサンのトルエン溶液（東ソーアクゾ社製、商品名：ＭＭＡＯ、Ａｌ濃度：2mol/l）をＡｌ原子量換算で31mmol、ビス[1,2-ジメチル-4-(2-チエニル)-シクロペンタジエニル]ジルコニウムジクロリド0.0031mmolのトルエン溶液を順次添加し、３０℃に昇温した。続いて、重合器内の圧力が0.3MPaを維持するようにプロピレンを連続的に導入し、１時間重合反応を行った。重合終了後は未反応プロピレンを重合器内から放出し、メタノ-ルを投入することによって触媒成分を分解した。この結果アタクチックポリプロピレン２８ｇが得られ、触媒活性は８．９×１０^{6}ｇ／ｍｏｌＺｒ・ｈｒであった。また、ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は１５７０００であった。

【００４４】

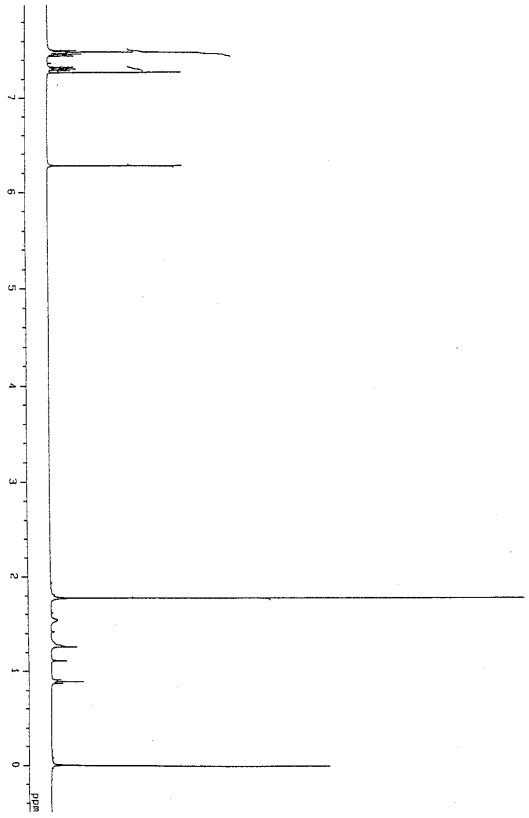
比較例１［重合］

傾斜羽根を備えた内容積1.5 Lの撹拌機付きステンレス製重合器を窒素ガスで置換した後、重合器内に精製トルエン450ml、東洋ストウファー・ケミカル（株）製メチルアルミノキサンのトルエン溶液をＡｌ原子量換算で6.3mmol、ビス(1,2,4-トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド0.02mmolのトルエン溶液を順次添加し、５０℃に昇温した。続いて、重合器内の圧力が0.8MPaを維持するようにプロピレンを連続的に導入し、1.5時間重合反応を行った。重合終了後は未反応プロピレンを重合器内から放出し、メタノールを投入することによって触媒成分を分解した。この結果アタクチックポリプロピレン２６０ｇが得られ、触媒活性は９．１×１０^{6}ｇ／ｍｏｌＺｒ・ｈｒであった。また、ポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は１２６００であった。

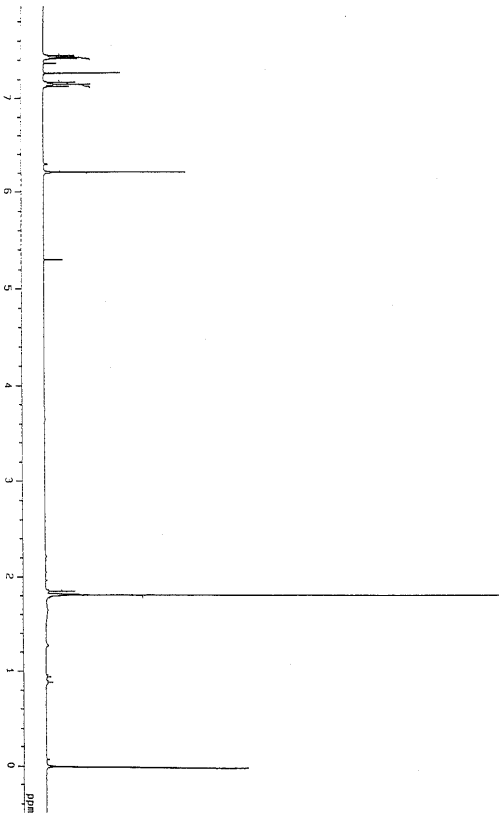
【００４５】

【発明の効果】
本発明によれば、置換シクロペンタジエニル配位子を有する新規なメタロセン化合物が得られた。これらのメタロセン化合物をオレフィン重合用の触媒に用いれば、高分子量の立体規則性オレフィン重合体を効率よく製造することができ工業的にも有用である。
【図面の簡単な説明】
【図１】実施例１で合成できた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図２】実施例３で合成できた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図３】実施例５で合成できた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。
【図４】実施例７で合成できた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

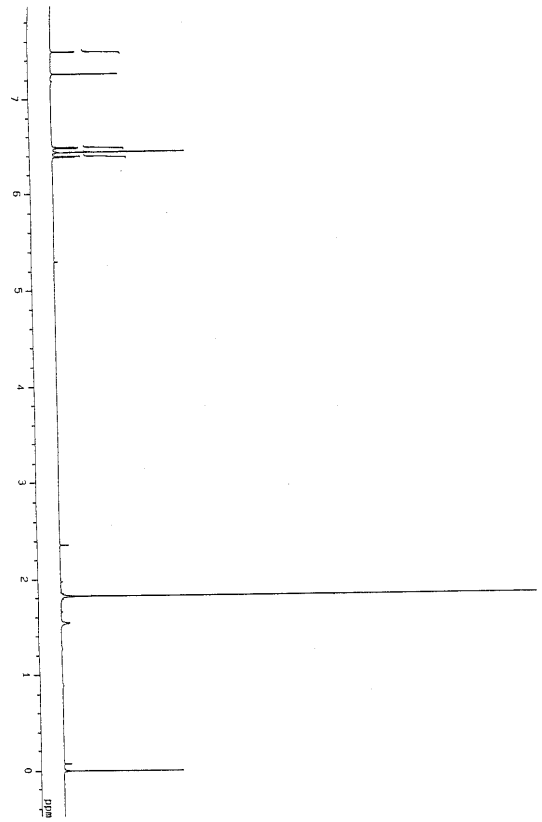
【図１】



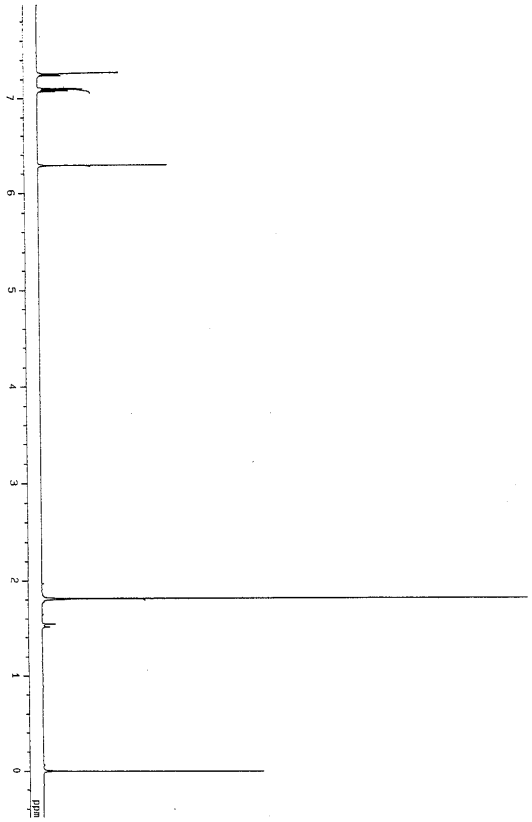
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献 Organometallics, １９９７年, Vol.16, No.26, p.5909-p.5916
Journal of Organometallic Chemistry, １９９７年, Vol.541, No.1-2, p.219-p.232

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C07F 17/00
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)